

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—57814

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 297/08

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月20日

2/00

1 0 1

7167—4 J

発明の数 1

4/64

1 0 1

6505—4 J

審査請求 未請求

7446—4 J

(全 18 頁)

⑭ 成形用オレフィン共重合体の製法

市原市有秋台西 2 丁目 5 番地

① 特 願 昭54—132436

⑯ 発 明 者 峯島英雄

② 出 願 昭54(1979)10月16日

大竹市新町 2 丁目12番地

⑰ 発 明 者 正木進

⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

市原市有秋台西 2 丁目 5 番地

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2

⑱ 発 明 者 佐藤伸夫

番 5 号

⑱ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外 1 名

明 開 書

1 発明の名称

成形用オレフィン共重合体の製法

2 特許請求の範囲

1 (I) 下記 (A) 及び (B)、

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび

電子供与体を必須成分として含有するチタン

重合体触媒成分及び

(B) 周期律表第Ⅰ族～第Ⅱ族金属の有機金属

化合物触媒成分

より成る触媒の存在下に、下記工程 (a)、(b)

又は (c)、

(a) チタン原子 1 ミリモル当り約 0.1～約

3000g のエチレンを前重合させる工程、

(b) チタン原子 1 ミリモル当り約 0.1～約

3000g のプロピレンを前重合させる工程、

又は

(c) チタン原子 1 ミリモル当り約 0.1～約

1500g の $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンを前

重合させる工程、

のいずれかの前重合工程を行うこと、及び

(II) 上記前重合工程を経た触媒ならびに生成物

の存在下に、該前重合工程を行つた反応区域とは

別個の反応区域に於て、下記必須工程 (i)、必

須工程 (ii) 及び任意工程 (iii)、

(i) 上記 (b) 工程を採用した場合には該工

程で形成されたポリプロピレンを包含して、

オレフィン共重合体最終生成物中のポリプロ

ピレン含量の約 55 重量%以上のポリプロピ

レン (アイソタクチック相 90 以上) が形

成されるように、チタン原子 1 ミリモル当り

約 5000g 以上のプロピレンを重合させる

工程、

(ii) プロピレン単位を約 20～約 80 モル%

含有する低結晶性もしくは非晶質のエチレン-プロピレン共重合体が形成されるように、エチレンとプロピレンを共重合させる工程、及び

(b) ポリエチレン、又はプロピレン単位が約20モル％未満の高結晶性エチレン-プロピレン共重合体が形成されるように、エチレンを単独重合又はエチレンとプロピレンを共重合させる工程、

を任意の順序で行い、且つオレフィン共重合体最終生成物中の全モノマー単位に基づいてエチレン単位が約1～約40モル％となるように、上記(1)及び(2)を行うことを特徴とする成形用に適したオレフィン共重合体の製法。

2 該(1)及び(2)が、工程(b)、工程(i)及び工程(ii)の順序で行われる特許請求の範囲第1項記載の製法。

- 3 -

の製法に関する。

従来、チーグラ型触媒等の立体規則性触媒を用いて製造される結晶性ポリプロピレンは、剛性、耐熱性及び光沢等にすぐれた特性を有する反面、衝撃強度等に低温における耐衝撃性が低いという不利益があるため、その利用に制約があった。

かかる不利益を回避する目的で、予め別個に形成されたポリプロピレンとポリエチレン及び/又はエチレンとプロピレンの共重合体をブレンドする所謂ポリマーブレンド・タイプの組成物が提案された。

しかしながら、かかるポリマーブレンド・タイプの従来提案の方法では、耐衝撃性を幾分改良する効果は得られるが、それに伴って強度の低下が避けられなかった。これは混合する重合体各成分を機械的に混合したのでは、各成分を高度に均一に分散させることが極めて困難であることに起因

- 5 -

特開昭56-57814(2)

3 該(1)及び(2)が、工程(b)、工程(i)、工程(ii)及び工程(iii)の順序で行われる特許請求の範囲第1項記載の製法。

4 該局期群表第I族～第II族金属がアルミニウムである特許請求の範囲第1項記載の製法。

5 該(1)の前重合が、重合系に電子供与体有機カルボン酸エステルを更に共存せしめて行われる特許請求の範囲第1項記載の製法。

6 該有機カルボン酸エステルの使用量が、該(B)触媒成分の金属1原子当たり約1モル以下である特許請求の範囲第5項記載の製法。

3 発明の詳細を説明

本発明は、耐衝撃性、剛性、光沢などの諸性質に優れた高品質の成形品を提供するのに適したケミカル・ブレンド型(予め別個に形成された重合体もしくは共重合体を配合して得られるポリマーブレンド・タイプでない)のオレフィン共重合体

- 4 -

する。更に、ポリマーブレンド・タイプの従来提案における重合体の混合は操作上不利益であり且つ高価につき、これらの点においても、不利な方法である。

このようなポリマーブレンド・タイプの欠点を改良し、強度の低下を最小限に抑え、ポリプロピレンの耐衝撃性を改良する新たな方法として重合体各成分をより緊密に分散させることができる一つの重合体反応系で多段階の重合を行なう非ポリマーブレンド・タイプのいわゆるブロック共重合体が提案された。

例えば、特公昭44-20621号には、第1段としてプロピレンの重合、またはエチレン含有率45重量％以下のプロピレンとエチレン混合物の共重合を行ない、第2段としてエチレン含有率3ないし10重量％のプロピレンとエチレンの混合物の重合を行ない、更に第3段としてエチレン含

- 6 -

有率50ないし90重量部のプロピレンとエチレンの混合物を共重合させる、プロピレン/エチレンブロック共重合体の製造方法が提案されている。

また、特公昭49-24593号及び特公昭49-30264号においても、同様な三段階重合による重合体組成物が提案されている。

これら非ポリマーブレンド・タイプの従来提案により得られる重合体組成物は、前記ポリマーブレンド・タイプの組成物に比して改善はあるにせよ、なお耐衝撃性の向上が不充分であり、特に剛性と衝撃強度との適ましいバランスがとれていないため、成形品の強度上、依然として難点があった。更に又、耐衝撃性の向上は重合体組成物中のエチレン単位含有量の増加により可能となるが、一方、エチレン単位含有量の耐衝撃性の向上に役立つような量での増加は、成形品の表面光沢の実質的な低下を回避できず、その用途に、依然とし

- 7 -

らなる一連の工程を行う結合工程によつて、得られたオレフィン共重合体組成物が、非ポリマーブレンド・タイプの従来提案における技術的難点を有利に克服し、優れた品質再現性をもつて、耐衝撃性、剛性、光沢などの優れた且つこれら性質のバランスのよくとれた成形用に適したケミカルブレンド・タイプのオレフィン共重合体となることを発見した。

従つて、本発明の目的は、改善諸性質を兼ね備えた成形用に適したケミカルブレンド・タイプのオレフィン共重合体を製造できる改善方法を提供するにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的ならびに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明方法によれば、

(I) 下記(A)及び(B)、

- 8 -

て、制約を受けていた。

本発明者等は、非ポリマーブレンド・タイプの所謂ケミカルブレンド・タイプのオレフィン共重合体であつて、上述したような従来の非ポリマーブレンド・タイプの組成物の技術的難点を克服できる成形用途に適した改善諸性質を具備するオレフィン共重合体を提供すべく研究を行つてきた。

その結果、特定の高活性チタン重合体触媒成分を利用した触媒の存在下に、少量のエチレン、プロピレンもしくは $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンを前重合し、この前重合工程を触媒触媒ならびに生成物の存在下に、該前重合工程を行つた反応区域とは別個の反応区域に於て、特定条件を満足するように、結晶性ポリプロピレンの生成、低結晶性もしくは非晶性エチレン・プロピレン共重合体の生成、更には、必要に応じて採用されるポリエチレン又は結晶性エチレン/プロピレン共重合体の生成か

- 8 -

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび
電子供与体を必須成分として含有するチタン
重合体触媒成分及び

(B) 同周期表第I族〜第II族金属の有機金属
化合物触媒成分

より成る触媒の存在下に、下記工程(a)、(b)
又は(c)、

(a) チタン原子1ミリモル当り約0.1〜約

3.000gのエチレンを前重合させる工程、

(b) チタン原子1ミリモル当り約0.1〜約

3.000gのプロピレンを前重合させる工程、

又は

(c) チタン原子1ミリモル当り約0.1〜約

1.500gの $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンを前

重合させる工程、

のいずれかの前重合工程を行うこと、及び

(II) 上記前重合工程を触媒触媒ならびに生成物

- 10 -

の存在下で、該前重合工程を行つた反応区域とは別個の反応区域に於て、下記必須工程 (i)、必須工程 (ii) 及び任意工程 (iii)、

(i) 上記 (b) 工程を採用した場合には該工程で形成されたポリプロピレンを包含して、オレフィン共重合体最終生成物中のポリプロピレン含量の約 55 重量%以上のポリプロピレン (アイソタクチック指数 90 以上) が形成されるように、チタン原子 1 ミリモル当り約 5000 g 以上のプロピレンを重合させる工程、

(ii) プロピレン単位を約 20 ~ 約 80 モル%含有する低結晶性もしくは非結晶性のエチレン・プロピレン共重合体が形成されるように、エチレンとプロピレンを共重合させる工程、及び

(iii) ポリエチレン、又はプロピレン単位が約

- 11 -

え、窒素における n-ヘキサン洗浄などの手段でチタン化合物が實質的に脱離しないものが、有利に利用できる。このような (A) チタン複合体触媒成分としての反応生成物の化学構造は不明であるが、マグネシウム原子とチタン原子はハロゲンを共有するなどして両者は強固に結合しているものと考えられる。またその製法によつて、アルミニウム、ケイ素、スズ、ホウ素、ゲルマニウム、カルシウム、亜鉛などの他の金属原子を含むものであつてもよい。さらに有機や無機の不活性溶剤、例えば $LiCl$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCl_2$ 、 Na_2CO_3 、 $SrCl_2$ 、 B_2O_3 、 Na_2SO_4 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $Na_2B_4O_7$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $CaSO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $CaCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどを含んでいてもよい。電子供与体として有機酸エステル又はエーテルを含有するものが好適である。

- 13 -

特開明 58- 57814 (4)

20 モル%未満の直結晶性エチレン・プロピレン共重合体が形成されるように、エチレンを単独重合又はエチレンとプロピレンを共重合させる工程、

を任意の順序で行い、且つオレフィン共重合体最終生成物中の全モノマー単位に基づいてエチレン単位が約 1 ~ 約 40 モル%となるように、上記 (i) 及び (ii) を行うことを特徴とする成形用に適したオレフィン共重合体の製法が提供される。

本発明で利用する上記 (A) チタン複合体触媒成分としては、少くともマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する複合体 (A) であつて、マグネシウム化合物 (又はマグネシウム金属)、チタン化合物、電子供与体を加熱もしくは共粉砕などの手段により密に接触せしめて得られるチタン複合体で、該複合体中に含有されるハロゲン/チタンのモル比が好ましくは約 4 を超

- 12 -

本発明方法で利用する (A) チタン複合体触媒成分は、ハロゲン/チタン (モル比) が約 4 を超え、より好ましくは約 5 以上、さらに好ましくは約 8 以上、マグネシウム/チタン (モル比) が約 3 以上、より好ましくは約 5 ないし約 50、電子供与体/チタン (モル比) が約 0.2 ないし約 6、より好ましくは約 0.4 ないし約 3、一層好ましくは約 0.8 ないし約 2 であるのが好適である。更に、該チタン複合体触媒成分は、その比表面積が約 $3 m^2/g$ 以上、一層好ましくは約 $40 m^2/g$ 以上、さらに好ましくは約 $100 m^2/g$ 以上であることが好ましい。また、該複合体触媒成分の X 線スペクトルが、原料マグネシウム化合物の如何にかかわらず非結晶性を示すか、又は例えばマグネシウムジハライドの通常の市販品のそれに比べ、非常に非結晶化された状態にあることが望ましい。

本発明方法で利用できる (A) チタン複合体触

- 14 -

成成分及びその製造手段については、例えば、特開昭48-16986号、特開昭50-108385号、特開昭50-126590号、特開昭51-20297号、特開昭51-28189号、特開昭51-92885号、特開昭51-127185号、特開昭51-136625号、特開昭52-87489号、特開昭52-100596号、特開昭52-104593号、特開昭52-147688号、特開昭53-2580号、特開昭52-151691号などに記載の手段を例示できる。

これらに開示された方法の代表的なものは、少なくともマグネシウム化合物（又は金属マグネシウム）、電子供与体およびチタン化合物を作用させるものである。

電子供与体としては、水、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エス

- 15 -

ルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、 α -トキシ安息香酸エチル、 α -ブチロラクトン、 β -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし18の有機酸エステル類；アセ

- 17 -

特開昭53-57814(5)

テル、エーテル、酸アミドの如き含酸素電子供与体；アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体；などを例示することができる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低级アルキル基を有してよい炭素数6ないし15のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクタ

- 16 -

チルクロリド、ベンジルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、アニリン、トリベンジルアミン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；およびこれらの官能基を分子内に有するアルミニウム、ケイ素、スズ等の化合物；を挙げることができる。これら電子供与体は、2種以上併用することができる。

チタン複合体触媒成分(A)の調製に用いられ

- 18 -

るマグネシウム化合物としては、ハロゲンおよび／または有機基を含有する化合物が好ましい。これらの具体例としては、マグネシウムのジハライド、アルコキシハライド、アリロキシハライド、ヒドロキシハライド、ジアルコキシド、ジアリロキシド、アルコシアリロキシド、アシロキシハライド、アルキルハライド、アリールハライド、ジアルキル化合物、ジアリール化合物、アルキルアルコキシドなどを挙げる事ができる。これらは、前記官能基と付加物の形であることができる。またアルミニウム、スズ、ケイ素、ゲルマニウム、亜鉛、ホウ素などの他の金属を含む複化合物の形であつてもよい。例えば、これらアルミニウム等の他の金属のハライド、アルキル化合物、アルコキシハライド、アリロキシハライド、アルコキシド、アリロキシドなどと前記例示の如きマグネシウム化合物との複化合物であつてもよい。

- 19 -

上述の如きマグネシウム化合物の製法については種々知られており、本発明で利用するマグネシウム化合物は、それらの任意の方法で製造されたものであつてもよい。マグネシウム化合物は、また使用に先立つて前処理しておいてもよい。例えば単独で又は他の金属化合物と共にエーテルやアセトンに溶解させた後、溶媒を蒸発するかあるいは不活性溶媒中に投入することにより、固体分を分離する方法がある。あるいは1種又は2種以上のマグネシウム化合物又はこれと他の金属化合物とを、予め機械的に粉碎しておく方法も採り得る。

これらのマグネシウム化合物の中で好ましいものは、マグネシウムのジハライド、アリロキシハライド、アリロキシド又はそれらとアルミニウム、ケイ素などとの複化合物であり、より具体的には、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 MgI_2 、 MgF_2 、 $MgCl(OC_6H_5)$ 、 $Mg(OC_6H_5)_2$ 、 $MgCl(OC_6H_5 \cdot 2-CH_3)$ 、

- 21 -

特開昭56-57814(6) いる。またリン、ホウ素などが酸基を介してマグネシウム金属と結合したような複化合物であつてもよい。これらは、勿論、2種以上の混合物であつてもよい。上記例示の化合物は、通常、簡単な化学式で表示することができるが、マグネシウム化合物の製法によつては、簡単な式で示されない場合があり、これらは通常、上記化合物の混合物であるとみなされる。例えばマグネシウム金属とアルコール又はフェノールとの反応を、ハロシラン類、オキシ塩化リン、チオニクロリドの存在下で行う方法、グリニャール試薬を熱又は水酸基、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合等を有する化合物で分解する方法などで得られる化合物は、反応試剤の使用量や反応の程度によつて種々の化合物の混合物と考えられる生成物となるが、これらは勿論、本発明において使用することができる。

- 20 -

$Mg(OC_6H_5 \cdot 2-CH_3)_2$ 、 $(MgCl_2)_x \cdot [Al(OR)_n Cl_{3-n}]_y$ 、 $(MgCl_2)_x [Si(OR)_m Cl_{4-m}]_y$ 、〔但しRはアルキル基、アリール基などの炭化水素基で、m個又はn個のRは同一でも異なるものでもよい、そして、 $0 \leq n \leq 3$ 、 $0 \leq m \leq 4$ 、x、yは正数〕などである。とりわけ好ましいのは、マグネシウムジハライドとくには $MgCl_2$ またはその固体あるいは複合体である。

チタン化合物としては種々あるが、通常、式 $Ti(OR)_g X_{4-g}$ (Rはアルキル基、Xはハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$) で示される4価のチタン化合物が好適である。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OC_6H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(O-i-C_4H_9)_3Br$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OC_6H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O$

- 22 -

$C_6H_5)_3Br$ などのジハロゲン化アルコキシチタン;
 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $Ti(On-$
 $C_6H_5)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br$ などのモノハロゲン
 化トリアルコキシチタン;
 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O$
 $C_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_6H_5)_4$ などのテトラアルコキ
 シチタンを例示することができる。これらの中で
 好ましいものはテトラハロゲン化チタンであり、
 とくに好ましいのは四塩化チタンである。

以上のようなマグネシウム化合物(または金属
 マグネシウム)、電子供与体およびチタン化合物
 を反応させて、(A)チタン複合体触媒成分を形
 成する態様については種々の態様が採用できる。
 その代表的なものを次に例示する。

[I] マグネシウム化合物と電子供与体を反
 応させた後、チタン化合物を反応させる方法。

(I - a) マグネシウム化合物と電子供与体の
 共粉碎を伴う[I]の方法。

- 23 -

US 32)製、内容積800ml、内直径100mm
 のボールミル円筒に、直径15mmのステンレス鋼
 (SUS 32)製ボール100個を収容し、被処
 理物量20ないし40gとした場合、回転数12
 5rpmで好ましくは24時間以上、一層好まし
 くは48時間以上の粉碎処理に相当する程度に共
 粉碎を行うとよい。粉碎処理の温度は、例えば、
 室温ないし1000程度である。

共粉碎物とチタン化合物を反応させるには、共
 粉碎手段によつて行うこともできる。しかしなが
 ら不活性溶媒を用いるあるいは用いずに液相のチタ
 ン化合物、たとえばマグネシウム化合物1モルに
 対し、約0.05モル以上、好ましくは約0.1ない
 し約5.0モルの中に、共粉碎物を懸濁させて非粉
 砕条件下に接触させる方法を採用するのが好ましい。
 反応温度は、室温ないし約2000、反応時間は
 約5分ないし約5時間程度であることが好ましい

- 25 -

共粉碎時に添加する電子供与体は、遊離の状態
 である必要はなく、予めマグネシウム化合物と付
 加物の形で存在してもよい。或いは共粉碎時には、
 複合体に含有されてもよい前記有機または無機の
 不活性希釈剤、ケイ素のハロゲン化合物の如きハ
 ロゲン化剤、ポリシロキサン、その他のケイ素化
 合物、アルミニウム、ゲルマニウム、スズなどの
 化合物のような付加成分、またはチタン化合物の
 一部を存在させてもよいが、電子供与体は、この
 ような化合物の付加物(錯化合物)などの形で存
 在させてもよい。電子供与体の使用量は、マグネ
 シウム化合物1モルに対し、好ましくは約0.005
 ないし約1.0モル、一層好ましくは約0.01ない
 し約1モルである。

共粉碎には、例えば回転ボールミル、振動ボ
 ールミル、衝撃ミル等の装置を用いることができる。
 回転ボールミルを例にとれば、ステンレス鋼(S

- 24 -

が、勿論この範囲外の条件下で反応させることも
 可能である。反応終了後は、高温で、例えば約
 60ないし約1500付近で焼時処理を行つて生
 成物を単離し、さらに不活性溶媒でよく洗浄して
 重合に供するのが好ましい。

(I - b) マグネシウム化合物と電子供与体の
 共粉碎を伴わない方法。

通常、不活性溶媒中でマグネシウム化合物と電
 子供与体を反応させるか、あるいは液状の電子供
 与体にマグネシウム化合物を溶解または懸濁させ
 て反応させる態様がとられる。勿論、出発原料と
 してマグネシウム金属を用い、マグネシウム化合
 物を生成させながら電子供与体と反応させる態様
 を採つてもよい。

電子供与体の使用量は、マグネシウム化合物1
 モルに対し、好ましくは約0.01ないし約1.0モ
 ル、一層好ましくは約0.05ないし約5モルであ

- 26 -

る。反応は室温ないし200℃程度の反応温度において約5分ないし約5時間程度行えば充分である。反応終了後は、伊過や蒸発などを行つた後、不活性溶媒で洗浄し、反応物を単離することができる。該反応物とチタン化合物の反応は、(I-a)で説明した方法と同様に行うことができる。

(I-c) マグネシウム化合物と電子供与体の反応物に、有機アルミニウム化合物、ケイ素化合物あるいはスズ化合物から選ばれる化合物を反応させた後、チタン化合物を反応させる方法。

この方法は(I-b)の方法の特殊な態様である。一般に(I-a)の方法で得られる複合体は、高性能であるが、(I-b)の方法で得られる複合体の中には(I-a)のそれより性能的に劣るものもある。このようなものに例しては、チタン化合物との反応の前に、予め有機アルミニウム化合物、その他上記例示の如き化合物との反応を行

- 27 -

ミニウムブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムエトキシクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライドなどを挙げることができる。

ケイ素またはスズの化合物例えばハロゲン化合物もしくは有機化合物は、ケイ素またはスズに直接結合したハロゲンもしくは炭化水素基を1個以上有するものであり、他に水素やアルコキシ基、フェノキシ基などを含むものであつてもよい。具体的には四ハロゲン化ケイ素、四アルキルケイ素、アルキルハロゲン化ケイ素、アルキル水素化ケイ素、四ハロゲン化スズ、二ハロゲン化スズ、アルキルハロゲン化スズ、水素化ハロゲン化スズなどを挙げることができるが、中でも四塩化ケイ素または四塩化スズを用いるのが好ましい。

マグネシウム化合物・電子供与体反応物と、上

- 28 -

う本法を採用すると、非常に効果的である。

この方法で用いられる有機アルミニウム化合物の例としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライド、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライド、ジアルキルアルミニウムアルコキシド又はフェノキシド、アルキルアルミニウムアルコキシド又はフェノキシハライドおよびこれらの混合物などを挙げることができるが、中でもジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドおよびこれらの混合物が好ましい。これらの具体例としては、トリアルキルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアル

- 28 -

記例示の如き有機アルミニウム化合物その他の化合物との反応には、不活性溶媒を用いてもよい。これらの化合物は、マグネシウム化合物1モルに対し、好ましくは約0.1ないし約20モル、一層好ましくは、約0.5ないし約10モル用いられる。反応は、例えば室温ないし100℃程度の温度で、5分ないし5時間程度行うのが好ましい。反応終了後は、不活性溶媒でよく洗浄した後、チタン化合物と反応させるのが好ましい。この反応物とチタン化合物の反応は、(I-a)記述の方法に準じて行うことができる。

〔II〕 マグネシウム化合物、電子供与体、チタン化合物を同時に反応させる方法。

〔III〕 チタン化合物と電子供与体の反応物とマグネシウム化合物を反応させる方法。

上記〔II〕〔III〕の反応は、共粉砕による方法が好ましく、粉砕条件、原料使用量比などは〔I〕

- 30 -

で説明した通りである。但しこの方法では、チタン化合物を多量に用いるのは好ましくなく、通常、マグネシウム化合物 1 モルに対し、約 0.01 ないし約 1 モルの割合で用いるのが好ましい。

以上の方法は、代表的な方法であつて、多くの
変態樹の採用が可能である。例えば、

(1) テタン化合物を反応させる際、電子供与体を存在させる〔1〕の方法。

(2) 有機、無機の不活性溶剤、前記したケイ素、アルミニウム、ゲルマニウム系などの化合物を反応時に存在させる方法、反応の前で作用させる方法、各反応の中間に作用させる方法、反応後に作用させる方法。この代表例が(1-c)の方法であるが、これらの試剤は、前記した方法の任意の箇所で使用可能である。例えば

(2 - a) (1) (2) (3) の各方法で得た

複合体融成成分 (A) に含有されることが望ましい電子供与体は、エステル、エーテル、ケトン、第三アミン、酸ハライド、酸無水物のような活性水素を有しないものであり、とくに有機酸エステルまたはエーテルが好ましく、中でも芳香族カルボン酸エステルやアルキル含有エーテルがもつとも好ましい。好適な芳香族カルボン酸エステルの代表例としては、安息香酸、低級アルキル安息香酸、低級アルコキシ安息香酸等の低級アルキルもしくはアルコキシ芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。ここに低級なる語は、炭素数 1 ないし 4 のものを意味し、とくに炭素数 1 または 2 のものが好ましい。またアルキル基含有エーテルの好適なものは、ジイソアミルエーテル、ジブチルエーテルのような炭素数 4 ないし 20 のジアルキルエーテル類である。

本発明方法において、上述した(A)チタン複

化合物に、 SiCl_4 のようなハロゲン化剤を用させる方法。

(3) チタン化合物を2回以上作用させる方法。

(3-a) (I) ~ (II) の方法で得られる反応生成物に、チタン化合物と電子供与体を反応させる方法。

(3-b) (I) ~ (II) の方法で得られる反応生成物に、チタン化合物、有機アルミニウム化合物および電子供与体を反応させる方法。

上記例示の変更懸望以外にも、反応試剤の添加順序を変えたり、複数回の反応を行つたり、他の付加的な反応試剤を作用させたりすることにより、多数の変形が可能である。しかしながら何れの方法を採用するにせよ、複合体 (a) 中のハロゲン、チタン、マグネシウム、 π 子供与体の相互比率、裂面積、X線-スペクトルが前記したような範囲または状態にあることが望ましい。

合体強硬成分と組み合わせる利用される周知の第Ⅰ族ないし第Ⅱ族金属の有機金属化合物強硬成分(Ｂ)は、金属に直接する炭化水素基を有するもので、例えばアルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムアルコキシド、アルキルアルミニウムヒドリド、アルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムアルコキシド、ジアルキル亜鉛、ジアルキルマグネシウム、アルキルアルミニウムハライドなどを例示できる。これらの中で好適な化合物としては、 $Al(C_6H_5)_3$ 、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(C_6H_7)_3$ 、 $Al(C_6H_9)_3$ 、 $Al(C_{10}H_8)_3$ などのトリアルキルまたはトリアルケニルアルミニウム； $(C_6H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_6H_9)_2AlOAl(C_6H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$

\downarrow
 C_6H_5

のような酸素や窒素原子を介して A と原子が多岐
個結合をつた構造のアルキルアルミニウム化合物；

$(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_6H_5)_2AlH$ のようなジアルキルアルミニウムヒドライド； $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_6H_5)_2AlI$ 、 $(C_6H_5)_2AlCl$ などのジアルキルアルミニウムハライド； $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ 、 $(C_6H_5)_2Al(OC_6H_5)$ のようなジアルキルアルミニウムアルコキシドまたはフェノキシド；を例示することができ、とくに好適なものとしてはトリアルキルアルミニウムである。

有機金属化合物触媒成分 (B) は、通常、電子供与体、例えば先に例示したもの、とりわけ有機カルボン酸エステルとくに芳香族カルボン酸エステル、たとえば安息香酸メチル、安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-トルイル酸エチル、p-アニス酸メチル、p-アニス酸エチルと共に用いるのが好ましい。従つて、本発明方法実施の一好適態様によれば、前記 (I) の前重合が、チタン複合体触媒成分 (A) 及び有機金属化合物触

- 35 -

この際、上記触媒に代えて、慣用の三塩化チタン触媒成分を上記成分 (A) のかわりに利用すると本発明方法の改善特性を具備した成形用に適したオレフィン共重合体を製造することはできなくなる。

本発明方法によれば、(I) 上記 (A) 及び (B) よりなる触媒成分の存在下に、下記工程 (a)、(b) 又は (c)、

- (a) チタン原子 1 ミリモル当り約 0.1 ~ 約 3.000 g、好ましくは約 1 ~ 約 1.500 g のエチレンを前重合させる工程、
- (b) チタン原子 1 ミリモル当り約 0.1 ~ 約 3.000 g、好ましくは約 1 ~ 約 1.500 g のプロピレンを前重合させる工程、又は
- (c) チタン原子 1 ミリモル当り約 0.1 ~ 約 1.500 g、好ましくは約 1 ~ 約 1.000 g の $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンを前重合させる

- 37 -

特開昭 53-57814(10)

媒成分 (B) のほかに、電子供与体とくには有機カルボン酸エステルを更に共存せしめて行われる。これらの有機カルボン酸エステルの共存下の重合は、水素の存在下で重合を行つた場合においても高立体規則性重合体の収率を高い水準に保持する役割を果す。この際、チタン複合体触媒成分 (A)、有機金属化合物触媒成分 (B) および有機カルボン酸エステルは如何なる順序で混合しても差支えない。このような遊離の有機カルボン酸エステルは、有機金属化合物触媒成分 (B) の金属 1 原子に対し、約 1 モル以下、好ましくは約 0.01 ないし約 0.5 モルの範囲で用いるのがよい。

本発明方法によれば、以上に述べたようなチタン複合体触媒成分 (A) 及び有機金属化合物触媒成分 (B) 好ましくは有機アルミニウム化合物触媒成分より成る触媒の存在下に、前記 (I) 及び (II) の重合及び共重合を実施する。

- 36 -

工程、

のいずれかの前重合工程を行う。

この (I) の前重合工程と (II) の重合もしくは共重合工程との結合要件は、本発明方法に必須の結合要件であつて、この (I) の前重合工程を省略すると本発明方法の改善目的は達成できない。又、(II) の重合もしくは共重合工程に特定された始台条件を離れても、本発明方法の改善目的は達成できない。例えば、特開昭 53-30681 号には、前重合工程を経て α -オレフィンの重合を行うことにより、触媒の活性、得られる重合体の立体規則性、嵩密度が向上することが開示されているが、前記 (II) の重合もしくは共重合工程に特定された始台条件については何等示唆されておらず、従つて、本発明結合工程によりはじめて達成された耐衝撃性、剛性、光沢などの優れた性質をバランス良く具備したオレフィン共重合体を

- 38 -

品質再現性よく製造することはできない。

本発明方法による得られた作用効果の達成についての理論的説明については充分明らかではないが、後に実施例及び比較例に示すように、前記(Ⅰ)及び(Ⅱ)の重合工程及びそれらに特定された重合条件を満足することにより、本発明オレフィン共重合体のケミカルブレンド状態及び各前成重合体及び共重合体形態が、成形用樹脂に溶まれる溶解性をバランス良く保つのに役立つものとして推測される。

上記(Ⅰ)の前重合工程中、(a)及び(b)の工程を採用した場合に、前重合度が上記範囲をこえて少なすぎても多すぎても、得られるオレフィン共重合体最終生成物の耐衝撃性が悪化し、又、(c)工程採用の場合にも、少なすぎると、同様に耐衝撃性が悪く、多すぎると、エチレン及びプロピレン以外の単位が多くなりす

- 39 -

前重合工程(Ⅰ)、例えば、室温～約90℃程度の重合温度で行うのがよい。重合後の除去や重合速度の問題からあまり低温とするのは好ましくなく一般的には室温より高い温度を選択するのがよく、好適な温度として約80°ないし約80℃を挙げることができる。

該前重合工程(Ⅰ)は、不活性有機溶媒の存在下で行うのがよく、例えば、ヘキサン、ヘプタン、灯油などの公知炭化水素溶媒が利用できる。反応圧力も適宜に選択できるが、例えば大気圧～約20kg/cm²の反応圧力を例示することができる。触媒の使用量も適宜に選択できるが、好ましくは、チタン重合体触媒成分(A)を、チタン原子として約0.01～約100ミリモル/L(溶媒)、より好ましくは約0.01～約50ミリモル/Lの使用量で利用し、有機金属化合物触媒成分(B)を、該金属原子として金属原子/Ti(モル比)が約

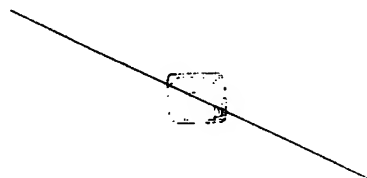
- 41 -

特開昭56-57814(11)

ぎるためと推測されるが物性バランスが悪化して、本発明の目的とする改善が得難くなる。

尚、上記(a)、(b)及び(c)工程において、約1モル%程度までの他種オレフィンが共存して差支えない。

(c)工程採用の場合のC₆～C₁₀α-オレフィンの例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセンなどを例示することができる。



- 40 -

1～約1000、より好ましくは約1～約200のモル比で利用するのがよい。この際、遊離移動剤を使用してもよいし使用しなくてもよい。遊離移動剤としては水素の使用が好ましい。水素を使用する場合重合槽へ供給する単位体に対して0ないし20モル%となる割合で用いるのが良い。この前重合操作はバッチ式で実施してもよいし又連続式に行い後述する各段階の重合反応区域と連続してもよい。

本発明方法によれば、上述の如き(Ⅰ)前重合工程を行つたのち、(Ⅱ)、上記前重合工程を経た触媒ならびに生成物の存在下で、該前重合工程を行つた反応区域とは別個の反応区域において、下記必須工程(Ⅰ)、必須工程(Ⅱ)及び任意工程(Ⅲ)、

(Ⅱ) 上記(b)工程を採用した場合には該工程で形成されたポリプロピレンを包含して、オレフィン

- 42 -

共重合体最終生成物中のポリプロピレン含量の約55重量%以上、好ましくは約60～95重量%のポリプロピレン（アイソタクチック指数90以上）が形成されるように、チタン原子1ミリモル当り約5,000℄以上のプロピレンを重合させる工程、

(Ⅱ) プロピレン単位を約20～約80モル%、好ましくは約25～約75モル%含有する低結晶性もしくは非晶性のエチレン・プロピレン共重合体が形成されるように、エチレンとプロピレンを共重合させる工程、及び

(Ⅲ) ポリエチレン、又はプロピレン単位が約20モル%未満、好ましくは約15モル%以下、より好ましくは約10モル%以下の高結晶性エチレン・プロピレン共重合体が形成されるように、エチレンを単独重合又はエチレンとプロピレンを共重合させる工程、

- 4 8 -

量の約55重量%以上、好ましくは約60～95重量%がアイソタクチック指数90以上のポリプロピレンで占められるように形成される。上記(b)工程採用の場合には、同時に該工程で重合されるプロピレン量を含むして、チタン原子1ミリモル当り約5,000℄以上、好ましくは約10,000℄以上のプロピレンを重合させる。上記重合体は、約70重量%以上、とくには約80重量%以上となるように行うのが一好適である。ここでアイソタクチック指数とは弗脱 α -ヘプタン不溶分を重量%で表示したものである。この(Ⅰ)工程での重合は高剛性の結晶性ポリプロピレンを生成させるのが主目的であり、そのためにはプロピレンを単独重合させるのがよいが、例えば1モル%以下程度の微量のエチレン等のコモノマーが存在しても差支えない。

上記工程(Ⅰ)における重合温度は約50～約

- 4 5 -

を任意の順序で行う。

この(Ⅱ)工程の実施に際しては、(Ⅰ)の前重合工程を経た融媒ならびに生成物の存在下に、該前重合工程を行つた反応区域とは別個の反応区域において重合及び共重合反応を行うことが必要であつて、この要件は、(Ⅰ)及び(Ⅱ)の結合要件との組み合わせ条件下に、本発明の好ましい諸改質物性を備えた共重合体ケミカルブレンド物を製造する上でも重要であるし、又、後記する各段階(i)、(ii)及び所望により(iii)を、工業的に好ましい方法すなわち連続法により有利に実施するのに役立つ。

(Ⅱ)中、上記(Ⅰ)の必須工程でのポリプロピレン重合における重合量は、(Ⅰ)の前重合工程において(b)工程を採用した場合には、該工程で形成されたポリプロピレンを包含して、オレフィン共重合体最終生成物中のポリプロピレン含

- 4 4 -

90℃程度で行うのが良い、約90℃を超えて過度な高温を採用すると、オレフィン共重合体最終生成物の剛性が低下する傾向があるので約90℃以下の温度の採用がよい。重合圧力は適宜に選択でき、例えば、大気圧～約20kg/cm²程度の圧力を例示できる。又、必要に応じて、連鎖移動剤、好ましくは水素が使用される。水素は通常重合系へ供給する単量体に対して0ないし80%となる割合で用いるのがよい。その他の重合条件は前重合操作と同様な条件が採用できる。

(Ⅲ)中、上記(Ⅱ)の必須工程での低結晶性もしくは非晶性のエチレン・プロピレン共重合体の形成は、オレフィン共重合体最終生成物中に、プロピレン単位を約20～約80モル%、好ましくは約25～約75モル%含有する該共重合体が、約1～約20重量%、より好ましくは約2～約18重量%程度含有されるように行うことが好ましい。

- 4 6 -

又、この工程(Ⅱ)で生成する共重合体は、エチレン単位とプロピレン単位がランダムに共重合したものであることが好ましい。すなわち、この(Ⅱ)工程では低結晶性もしくは非晶性のエチレン・プロピレン共重合体を生成させ、本発明の共重合体ケミカルブレンド物に耐衝撃性を付与することを主目的とする。

上記共重合体のプロピレン単位含有量を満足させるには、基本反応槽中のガス相のエチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)として、5/95ないし80/40の範囲を適宜選択するのがよい。この際、使用する触媒系によつて、エチレンとプロピレンの共重合性に若干の差異があるので、上記範囲の組成を有する共重合体を得るために重合器のガス相のモノマー組成をいくらにすればよいかを予め予備共重合で定めておくことができる。またこの(Ⅱ)工程の重合操作

- 47 -

た場合には該工程で重合させたポリプロピレンを包含して、前記工程(Ⅰ)で形成されたポリプロピレンに対して、約1〜約40重量%程度のエチレン・プロピレン共重合体を形成させればよい。

(Ⅱ)中、上記(Ⅲ)の任意工程は、必要に応じて採用すればよい。この工程(Ⅲ)によつて、プロピレン単位が約20モル%未満の高結晶性エチレン・プロピレン共重合体を形成することによつて、オレフィン共重合体最終生成物の好ましい剛性に実質的な悪化を生ずることなしに、衝撃強度の一段の向上を達成するのに役立つ。しかしながら、このような共重合体を過剰性に形成させると、得られた最終生成物を成形して形成される成形品の表面光沢の低下や光沢ムラの発生する場合があるので、適当な量の形成にとどめるのがよい。例えばオレフィン共重合体最終生成物中の高結晶性エチレン・プロピレン共重合体量が約85重量

- 49 -

では遅延移動剤としての水素を存在させてもよいし、存在させなくてもよいが、水素の不含有下又は少量の使用で、上記共重合を行ない比較的高分子量の共重合体を生成させた方が、得られるオレフィン共重合体ケミカルブレンド物の物性上好ましい結果が得られる。その他の重合条件については、工程(Ⅰ)についてのべた温度、圧力条件に従うことが好ましい。

工程(Ⅱ)においては、エチレンとプロピレン共重合体と共に、エチレン及び/又はプロピレンの単独重合体もわずかながら同時に生成するが、この工程(Ⅱ)において、プロピレン単位を20ないし80モル%含有する低結晶性もしくは非晶性のエチレン・プロピレン共重合体が、オレフィン共重合体最終生成物中に前述の好ましい範囲に含有させるには、例えばこの工程(Ⅱ)において、(Ⅰ)の前重合工程において(b)工程を採用し

- 48 -

%以下、より好ましくは約80重量%以下となるような量であるように、(Ⅲ)工程を行うのが好ましい。

この際、前述した(Ⅰ)の前重合工程でエチレンを前重合する(a)の嚥像を採用したときは上記(Ⅲ)の重合量は、該前重合でのエチレン重合量をも考慮して決定される。この(Ⅲ)の任意工程で形成される高結晶性エチレン・プロピレン共重合体は、デカリン溶液(185℃)で測定した恒限粘度[η]が2.5 dl/g以上であることが好ましく、3.0ないし10.0 dl/gであることが、より好ましい。

従つて、(Ⅲ)の任意工程をも採用するときは、かかる重合体もしくは共重合体を生成するように条件を設定するのがよい。すなわち、エチレンを単独重合させるか、或は重合器のガス相の組成としてエチレンとプロピレンのモル比(エチレン/

- 50 -

プロピレン)を約70/80以上の範圍として適宜選択すればよい。意圖する共重合体の組成と上記モル比はあらかじめ実験的に求めておくことができる。又連鎖移動剤の適當な使用が好ましく、その他の條件は前記(Ⅰ)工程についてのべたと同様な温度、圧力條件を採用できる。

尚、前重合工程(Ⅰ)でエチレンを重合する工程(α)を採用し、この前重合で充分量のポリエチレンを生成せしめたときは、工程(Ⅲ)について上述したポリエチレンの好ましい性質に適合するように前重合操作の條件を選択するのがよい。

本発明方法では以上にのべたようにして(Ⅰ)及び(Ⅱ)の結合工程が行われるが、更に、得られるオレフィン共重合体最終生成物中の全モノマー単位に基づいてエチレン単位が約1~約40モル%、好ましくは約2~約85モル%となるように、上記(Ⅰ)及び(Ⅱ)を行う。

- 51 -

斯くして、本発明の方法により製造せられた成形用に適したオレフィン共重合体は、エチレン単位が比較的少量であるときは、従来法で製造された同一組成の組成物に比して、改善された耐腐蝕性を有しかつポリプロピレン樹脂の變しい表面光沢及び剛性とを實質的に損じることのない成形品を与える。又、エチレン単位量を増やせば、ポリプロピレン樹脂よりも表面光沢が若干はおちるが、剛性に優れかつ同一組成の従来物より更に一寸耐腐蝕性の優れた成形品が得られる。このように剛性、耐腐蝕性、表面光沢がバランスした種々の成形品を与える重合体組成物は従来法によつては製造できない。又、エチレン単位量をより一層増加すると光沢は劣るが、著しく耐腐蝕性が高かつ実用上耐え得る剛性を有する成形品が得られる。

本発明方法の実施に際して各工程における重合体もしくは共重合体の組成や生成量は、各工程に

- 53 -

特開昭58-57814(14)

エチレン単位量が約1モル%未満、少なすぎる場合は、得られるオレフィン共重合体最終生成物の耐腐蝕性に劣り、約40モル%を超えて多すぎると剛性に劣る。

本発明方法によれば、上記エチレン単位量範圍内で、用途に応じて、適切な物性バランスを具備したオレフィン共重合体ケミカルブレンド物を製造することができる。

例えば、本発明方法で得られるオレフィン共重合体のエチレン単位が1ないし15モル%、好ましくは2ないし15モル%と、比較的エチレン単位が少ないときには、充分な耐腐蝕性、剛性並びに優れた表面光沢を備えた成形品を得ることが出来、又エチレン単位が15ないし40モル%、好ましくは15ないし85モル%と比較的エチレン単位が多いときは、著しく耐腐蝕性に優れかつ充分な剛性を有する成形品を得ることができる。

- 52 -

において採用する重合温度、各触媒成分の濃度、モノマー濃度、モノマー組成、連鎖移動剤の濃度、モノマー圧及び滞留時間などの重合條件を、適宜に調節することにより調整することができ、あらかじめ実験的にこれらの条件と各触媒の重合体の組成と生成量を容易に知ることができる。又各工程で得られる重合体採取して分析することにより重合体の組成、量的關係を容易に知ることができる。

また重合に当つては不活性化水素基媒の存在下で行なうのが好ましい。不活性の炭化水素基媒の例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、灯油などを挙げることができる。

又各工程の重合操作は単成又は複成の重合反応槽を用いて行うことができる。更に、各重合操作の移行に当つては、必要に応じて、未反応単体^{で30。}をフラッシュ法などによつて除去する方法が採用

- 54 -

各工程を組み合わせる方法は、数種類存在するが、前重合工程(I)に引き続き、工程(II)の(Ⅰ)、(Ⅱ)、必要に応じて(Ⅲ)と順に行うのが極めて好ましく、とくに前重合工程(I)でプロピレンを重合する方法(6)を採用し、工程(II)の(Ⅰ)、(Ⅱ)、必要に応じて(Ⅲ)と順に行う態様が最も好ましい。

上記重合操作により得られるオレフィン共重合体ケミカルブレンド物は、予め形成した各重合体もしくは共重合体各成分を機械的に混合したブレンド物と較べてはるかに均一且つ一様に分散された重合体混合物として得られ、機械的なブレンドでは得られないすぐれた物性を有するオレフィン共重合体ケミカルブレンド物が得られる。特に前記した担体付チタン触媒成分(A)を用いる触媒系によつて得られたケミカルブレンド物は、組成成分である各重合体及び共重合体が一均質密な混

- 55 -

ボール86Kgを収容したステンレス鋼(SUS32)製撹拌ボールミル円筒に装入し、2.8Gで24時間撹拌させた。得られた固体処理物を四塩化チタン中に懸濁させ、80℃で2時間撹拌下に撹拌後、戸過によつて固体成分を採取し、80℃で固体成分を四塩化チタンで洗浄後、洗液中にチタンが検出されなくなるまで増製ヘキサンで洗浄した。固体成分を乾燥して、チタン含有固体触媒成分を得た。該成分は原子換算で、チタンを2.1重量%および塩素を64.5重量%含んでおり、該固体触媒成分中の安息香酸エチルとTi原子とのモル比は1.4であつた。

実施例 1

直列に連なる4基の重合器A, B, C, D(Aの容積1L、その他10L)、重合器BとC及びCとDの間に設けられたフラッシュ槽E, F(容積5L)からなる装置を用いた。

- 57 -

合形態を示し、よりすぐれた物性を示す重合体組成物を得ることができる。

以下、実施例及び比較例を掲げて本発明の態様を具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

尚、ASTM D1709-62Tに従つて落錐衝撃強度を測定し、ASTM D528-62Tに従つて表面光沢を測定し、又ASTM D790-66に従つて曲げ応力(剛性)を測定した。

実施例1はポリプロピレンと比べて若干光沢は低いが耐衝撃性に著しく優れる例であり実施例2はポリプロピレンの光沢をそのまま有しかつ耐衝撃性が改良された例である。

チタン触媒成分の調製

市販の無水塩化マグネシウム1Kgと安息香酸エチル0.28Lとを窒素雰囲気中、ステンレス鋼製

- 56 -

重合器Aに、上記で調製されたチタン触媒成分をヘキサンスラリーとしてチタン原子当量で0.029ミリモル/L、トリエチルアルミニウムをヘキサン溶液として1.48ミリモル/L、安息香酸エチルをヘキサン溶液として0.56ミリモル/L及びヘキサンを合計0.4L/Lの割合で導入した。更に水を添加せずプロピレンの重合を45℃で行なつた。この時、重合器A内の圧力は0.9Kg/cm²Gであつた。

重合器Aではメルトインデックス(以下MIと略す。尚、280℃、2.16Kg荷重で測定)0.11、アイソタクチック指数(以下、IIと略す。)95.4のポリプロピレンが3.5g/Lの割合で生成した。

これはチタン1ミリモル当りプロピレンが120g重合したことに相当した。

重合器Aより排出される重合液を重合器Bに送り

- 58 -

重合器Bにプロピレンを260N l/h_r、ヘキサンを0.49N l/h_rの割合で送入し、更にガス相に3.5モル%となるように水素を添加してプロピレンの重合を60℃で行なつた。重合器B内の圧力は7.4 kg/cm²Gであつた。

重合器BからはM I 3.52、I I 93.5のポリプロピレンが860g/h_rの割合で排出された。

これは重合器Aと重合器Bとを合わせてチタン原子1ミリモル当りプロピレンが約12,000g重合したことに相当した。

重合器Bより排出される重合液をフラッシュ槽Fに導入して未反応のプロピレンを除去した後、重合液を重合器Cに導入し、重合器Cにプロピレン13.8N l/h_r及びエチレン18.5N l/h_rを送入し、更にヘキサン0.8 l/h_rの割合で送入してエチレンとプロピレンの共重合を行つた。重合器Cの圧力は2.8 kg/cm²Gであり、ガス相中

- 59 -

ありエチレン含有量は11モル%であつた。又該ケミカルブレンド物はI I 93.5の結晶性ポリプロピレン91.5重量%、プロピレン単位60モル%のエチレン・プロピレン共重合体5.0重量%、ポリエチレン3.5重量%の組成であつた。

このケミカルブレンド物に抗酸化剤を加え試験片を作成し、曲げ応力、落锤衝撃度(-10℃)及び光沢を測定した処、各々14500 kg/cm²、170 kg/cm²及び60%であつた。

比較例 1

実施例1で重合器Aでの前重合操作を行わない他は全く同一の操作を行つた。各重合器で得られる重合体の組成、量はほとんど変らなかつた。得られた重合体組成物の物理的性質を表1に示した。表1からも明らかな如く前重合操作が無いと同一組成であつても衝撃強度が著しく低い。

比較例 2

- 61 -

特開昭56- 57814(16)

のエチレンとプロピレンのモル比(エチレン/プロピレン)は84/66であつた。重合器Cでの重合量は56.9g/h_rであつた。

続いて重合液をフラッシュ槽Fに導いて未反応モノマー及び水素を除去した後、重合器Dに導入し、更にエチレンを該重合器に10.5N l/h_rで送入し又水素をガス相に対して3モル%となるように添加してエチレンの重合を行つた。

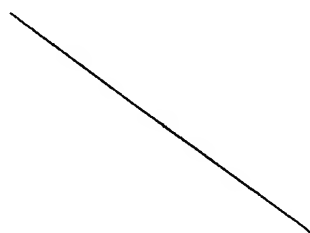
重合器Dではポリエチレンが13.1g/h_rで生成しその熔融粘度(デカリン溶液; 185℃)は[η]=7.9であつた。

重合器Dの排出液から圧を減ずることによつて未反応モノマー及び水素を除去し、生成重合体を円錐により分離し乾燥させることにより白色粉末状の本発明オレフィン共重合体ケミカルブレンド物を878g/h_rで得た。

得られたケミカルブレンド物のM Iは211で

- 60 -

比較例1において重合器Dでの重合をエチレン送入量89N l/h_rとし、更に水素をガス相に対して4.5モル%となるように条件変更し、重合器Dでのポリエチレン重合量を増加させる操作を行つた以外は比較例1と同一の操作を行つた。結果を表1に示した。表1から明らかな如く、前重合操作を行わずにエチレン単位含有量を大として衝撃強度を上昇させると光沢が著しく落ちることがわかる。



- 62 -

表 1

	前重合	重合体組成物					曲げ応力 (kg/cm ²)	衝撃強度 -10℃ (kg·cm)	光沢 (%)
		PP(1) (重量%)	EPR(2) (重量%)	PE(3) (重量%)	エチレン含 有量(モル%)	MI			
実施例 1	有	91.5	5.0	3.5	11.0	2.11	14,500	170	60
比較例 1	無	92.5	4.0	3.5	11.0	2.10	14,500	50	55
2	無	76.4	4.5	19.1	28.0	1.10	13,000	200	15

(1) *II* 98~94の結晶性ポリプロピレン

(2) プロピレン含有量約60モル%のエチレン・プロピレン共重合体

(3) $[\eta]$ が約6~8ポリエチレン

- 68 -

実施例 2

直列に連なる8基の重合器A, B, C (Aの容積1L、その他10L)、重合器BとCの間に設置されたフラッシュ槽E (容積5L) からなる装置を用いた。

重合器Aに、前記で調製されたチタン酸媒成分をヘキサンスラリーとしてチタン原子換算で0.029ミリモル/ℓ、トリエチルアルミニウムをヘキサンスol液として1.55ミリモル/ℓ、安息香酸エチルをヘキサンスol液として0.58ミリモル/ℓ及びヘキサンを合計0.4ℓ/ℓの割合で導入した。更に水を添加せずプロピレンの重合を45℃で行なつた。この時重合器A内の圧力は0.9kg/cm²Gであつた。重合器AではMI 0.11、*II* 95.4のポリプロピレンが3.5g/ℓの割合で生成した。これはチタン1ミリモル当りプロピレンが120g重合したことに相当し

た。重合器Aより排出される重合液を重合器Bに送り重合器Bにプロピレンを260Nℓ/ℓ、ヘキサンを0.49Nℓ/ℓの割合で送入し、更にガス相に10.0モル%となるように水を添加してプロピレンの重合を60℃で行なつた。重合器B内の圧力は7.5kg/cm²Gであつた。重合器BからはMI 84.5、*II* 91のポリプロピレンが850g/ℓの割合で排出された。これは重合器Aと重合器Bとを合わせてチタン原子1ミリモル当りプロピレンが約1200g重合したことに相当した。重合器Bより排出される重合液をフラッシュ槽Eに導入して未反応のプロピレンを除去した後、重合液を重合器Cに導入し、重合器Cにプロピレン81.6Nℓ/ℓ及びエチレン15.7Nℓ/ℓを送入し、更にヘキサ0.8ℓ/ℓの割合で送入してエチレンとプロピレンの共重合を行つた。重合器Cの圧力は2.8kg/cm²Gであり、

- 65 -

- 64 -

ガス相中のエチレンとプロピレンのモル比（エチレン／プロピレン）は16／84であつた。重合器Cでの重合率は88g／hであつた。

重合器Cからの排出液から圧を減ずることによつて未反応モノマー及び水を除去し生成重合体をろ過によつて分離し乾燥させることにより、白色粉末状の重合体組成物を88／g／hの割合で得た。得られた重合体組成物のMIは24.4及び延展粘度は1.76であつた。また、重合体組成物中のエチレン含有量は3.8モル％であつた。得られた重合体組成物の物理的性質を表2に記した。

比較例 8.

実施例2で重合器Aでの前重合操作を行なわない他は全く同一の操作を行つた。各重合器で得られる重合体の組成はほとんど変らなかつた。得られた重合体組成物の物理的性質を表2に示した。

参考例 1

MI 24、II 91のポリプロピレン樹脂について実施例と同様な測定を行つた結果を表2に併記した。表2より実施例2の重合体組成物はポリプロピレンの美しい外観を損うことなく延展粘度が相当に向上していることがわかる。

尚、実施例2の重合体組成物の成形品は、実施例1のそれよりも光沢ムラの点において優れポリプロピレン樹脂の美しい外観をそのまま保持している。

表 2

	前重合	重合体組成物			曲げ応力 (kg/cm ²)	延展粘度 0℃ (dy·cm)	光沢 (%)
		EPR ⁽¹⁾ (重量%)	エチレン含有 量(モル%)	MI			
実施例2	有	6.5	3.8	24.4	15,500	90	70
比較例8	無	6.0	3.2	24.0	15,500	30	65
参考例1	—	—	—	24.1	16,500	20以下	70

(1) プロピレン含有量約70モル％のエチレン・プロピレン共重合体

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.